

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-155331

(43)Date of publication of application : 27.05.2003

(51)Int.Cl. C08G 61/08
C08K 5/00
C08L 65/00
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 2001-356145

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.2001

(72)Inventor : YASU KATSUHIKO
SUZUKI MASAHIRO

(54) METATHETICALLY POLYMERIZABLE RESIN MATERIAL AND COMPOSITION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metathetically polymerizable resin material obtained by improving the shortening of a pot life caused by the acceleration of a reaction rate of a composition obtained by adding a certain kind of a filler to a cycloolefin-based resin obtained by carrying out a metathesis polymerization of a norbornene-based compound, and further to provide the composition thereof.

SOLUTION: This metathetically polymerizable resin material contains (A) a metathetically polymerizable cycloolefin compound, (B) a polybutadiene polyol and (C) a methatesis polymerization catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-155331

(P2003-155331A)

(43)公開日 平成15年5月27日(2003.5.27)

| | | | |
|--------------------------|------|--------------|------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト(参考) |
| C 08 G 61/08 | | C 08 G 61/08 | 4 J 0 0 2 |
| C 08 K 5/00 | | C 08 K 5/00 | 4 J 0 3 2 |
| C 08 L 65/00 | | C 08 L 65/00 | 4 M 1 0 9 |
| H 01 L 23/29 | | H 01 L 23/30 | R |
| 23/31 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-356145(P2001-356145)

(22)出願日 平成13年11月21日(2001.11.21)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 安 克彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 鈴木 雅博

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタセシス重合性樹脂材料及びその組成物

(57)【要約】

【課題】 ノルボルネン系化合物をメタセシス重合して得られるシクロオレフィン系樹脂に、ある種の充填剤を添加した組成物の反応速度が速くなることに起因する可使用時間短縮を改善したメタセシス重合性樹脂材料及びその組成物を提供する。

【解決手段】 メタセシス重合性シクロオレフィン化合物(A)、ポリブタジエンポリオール(B)及びメタセシス重合触媒(C)を含有してなるメタセシス重合性樹脂材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】メタセシス重合性シクロオレフィン化合物(A)、ポリブタジエンポリオール(B)及びメタセシス重合触媒(C)を含有してなるメタセシス重合性樹脂材料

【請求項2】メタセシス重合性シクロオレフィン化合物(A)に改質剤、重合速度調整剤、発泡剤、消泡剤、着色剤、安定化剤、接着性付与剤、難燃剤、酸化防止剤、カッピング剤および有機過酸化物からなる添加剤から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1記載のメタセシス重合性樹脂組成物。

【請求項3】請求項1～2記載のメタセシス重合性樹脂材料、その組成物を封止してなる電気・電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は充填剤を含むメタセシス重合性樹脂材料及びその組成物、詳しくは充填剤添加時に反応速度が速くなることに起因する可使用時間短縮を改善したメタセシス重合性樹脂材料及びその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ノルボルネン系化合物をメタセシス重合して得られるシクロオレフィン系樹脂は機械的特性、電気的特性および耐水性などに優ることが知られており、特公平5-41088ではノルボルネン系化合物の反応射出成形により電気・電子部品を封止する製造方法が提案されている。また特開平9-183833では、新たなメタセシス重合触媒による電気・電子部品の封止に好適なノルボルネン系化合物が提案されている。さらに、特開平10-182922では、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物(プレポリマー)は充填材を添加しても粘度が低く、電気・電子部品の封止に好適であることが示されている。しかし、前述したメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物は、硬化時の収縮が大きいため、その組成物を封止した電気・電子部品の部材との界面に剥離が生じるなどの問題がある。一般的に樹脂硬化物の硬化収縮を小さくするためには、熱に対する体積変動の少ない各種無機充填剤を添加し全体の硬化収縮率を小さくさせる手法を用いる。しかしながら、前述したメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物に充填材を添加した組成物は、メタセシス重合触媒と混合した際に充填剤の種類によっては反応速度が速くなり、可使用時間が短くなるために作業性が低下するという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ノルボルネン系化合物をメタセシス重合して得られるシクロオレフィン系樹脂に、ある種の充填剤を添加した組成物の反応速度が速くなることに起因する可使用時間短縮を改善したメタセシス重合性樹脂材料及びその組成物を提

供することにある。

【0004】すなわち、本発明は第1に、メタセシス重合性シクロオレフィン化合物(A)、ポリブタジエンポリオール(B)及びメタセシス重合触媒(C)を含有してなるメタセシス重合性樹脂材料に関するものである。

【0005】また、本発明は第2に、メタセシス重合性樹脂材料に改質剤、重合速度調整剤、発泡剤、消泡剤、着色剤、安定化剤、接着性付与剤、難燃剤、酸化防止剤、カッピング剤および有機過酸化物からなる添加剤から選ばれる少なくとも1種を含む、メタセシス重合性樹脂組成物に関するものである。また、本発明は第3に、メタセシス重合性樹脂材料、その組成物を封止してなる電気・電子部品に関するものである。

【発明の実施の形態】

【0006】本発明において用いられるシクロオレフィン化合物(A)としては、メタセシス重合するものであれば特に制約はない。このメタセシス重合可能なシクロオレフィン化合物(A)は、ノルボルネン系シクロオレフィン化合物と非ノルボルネン系シクロオレフィン化合物に大別される。ノルボルネン系シクロオレフィン化合物としては、例えは置換又は非置換のノルボルネン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブチルノルボルネンなどの二環ノルボルネン、ジシクロペントジエン(シクロペントジエンの二量体)、ジヒドロジシクロペントジエン、メチルジシクロペントジエン、ジメチルジシクロペントジエンなどの三環ノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、ジメチルシクロテトラドデセンなどの四環ノルボルネン、トリシクロペントジエン(シクロペントジエンの三量体)、テトラシクロペントジエン(シクロペントジエンの四量体)などの五環以上のノルボルネンなどが挙げられる。非ノルボルネン系シクロオレフィン化合物としては、例えはシクロブテン、シクロペントテン、シクロオクテン、シクロドデセン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデンなどが挙げられる。また、2個以上のノルボルネン基を有する化合物、例えはテトラシクロドデカジエン、対称型トリシクロペントジエン等を多官能架橋剤として用いることもできる。さらに、ハイミック酸、無水ハイミック酸、ノルボルナジエンなどのノルボルネン誘導体も用いることが可能である。これらのメタセシス重合性シクロオレフィン化合物を1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0007】これらの中で、入手の容易さ、経済性などからジシクロペントジエン、メチルテトラシクロドデセン、エチリデンノルボルネン、トリシクロペントジエン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエンなどが好ましい。

【0008】ジシクロペントジエンは、事前に加熱処理することで、ジシクロペントジエンの一部をトリシクロ

ペンタジエンやテトラシクロペンタジエン等のシクロペンタジエンオリゴマーにしたり、不純物であるビニルノルボルネンやメチルビニルノルボルネンをテトラヒドロインデンやメチルテトラヒドロインデンに異性化したりすることができる。加熱処理は通常120～250℃で、0.5～10時間程度である。

【0009】なお、通常の市販されているこれらシクロオレフィン化合物の原料には不純物を含んでいることがある。例えばジシクロペンタジエンには、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、メチルビニルノルボルネン、メチルテトラヒドロインデン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン等を含んでおり、シクロオクタジエンには未反応ブタジエンやシクロオクタンなどを不純物として含んでいることがある。種々の純度のシクロオレフィン化合物が市販されているが、特に精製をしなくても良い。本発明の電気・電子部品に用いるこれら原料としては、通常90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは98%以上の純度ものである。

【0010】これらのシクロオレフィン化合物の中で、分子量300未満のシクロオレフィン化合物を2種以上併用して、硬化後のメタセシス重合体の弾性率を制御することができる。ジシクロペンタジエンやトリシクロペンタジエンなどの双環体あるいは多環体を重合して得られる重合体は硬質であるため、シクロ penten、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、シクロオクタテトラエンなどの单環体を併用させて、弾性率を低下させることができる。

【0011】また、本発明において用いられるポリブタジエンポリオールはシクロオレフィン化合物(A)に溶解するものであれば特に制限はなく、この点から液状材料が好ましい。その市販品としては日本ゼオン(株)製Polyoil 1110、130、BR10等が挙げられる。これらポリブタジエンポリオールの配合量は樹脂中5～30重量%、好ましくは10～25重量%、さらに好ましくは15～20重量%である。配合量が30重量%を超えると硬化しない。5部以下ではゲルタイムの延長効果が得られない。

【0012】また、ミルドガラス、カットファイバー、マイクロファイバー、マイクロバルーン、鱗片状ガラス粉、炭素繊維、アラミド繊維などの無機・有機繊維状充填材も挙げられ、これらを併用することもできる。目的に応じ、適宜、アスペクト比や形状を選ぶ。これら繊維状充填材の配合量は低弹性率樹脂100重量部に対し0～20重量部であり、好ましくは0～10重量部である。

【0013】さらに物性、外観、成形性を考慮し、必要に応じて改質剤、重合速度調節剤、発泡剤、消泡剤、着色剤、安定化剤、接着性付与剤、難燃剤、カップリング剤および有機過酸化物などを任意に添加することができ

る。

【0014】改質剤としては、例えばエラストマー、天然ゴム、およびスチレンーブタジエン共重合体(SBR)、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体(SBS)、スチレンーマレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂などが挙げられる。また、これらの共重合体および熱可塑性樹脂はエステル化されていても良く、極性基がグラフトされていてもよい。また、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂およびこれらの誘導体を配合し物性を改良することもできる。さらに、例えばエポキシとノルボルネンモノカルボキシリックアシッドを反応させて得られる化合物、イソシアネート化合物とノルボルネンオールを反応させて得られる化合物、ハイミック酸変性ポリエステル、石油樹脂なども挙げられる。

【0015】石油樹脂には、エチレンプラントから精製される公知のC5またはC9留分を原料に製造されるものが挙げられ、例えば、クイントン(日本ゼオン製商品名)や熱可塑性ポリノルボルネン樹脂ノルソレックス(日本ゼオン製商品名)などが挙げられる。これら石油樹脂は、数平均分子量が1000以上であることが好ましく、より好ましくは樹脂骨格中に水酸基やエステル基などの官能基を有しているものである。

【0016】これら改質剤の配合量は、目的とする重合体の物性にもよるが、一般にシクロオレフィン化合物100重量部に対し0.2～50重量部の範囲で用いることができる。好ましくは0.5～40重量部の範囲である。0.2重量部未満では改質剤の効果が発現し難く、50重量部以上では重合性が低下してしまう。

【0017】重合速度調節剤としては、トリイソプロピルfosfin、トリフェニルfosfin、トリシクロヘキシルfosfinなどのリン酸塩、1-ヘキセンやアリル化合物などが挙げられ、これらは重合性液状物100重量部に対し0.005～20重量部用いることができる。これら重合速度調節剤の配合量は、成形のための可使時間を制御する目的であり、可使時間が短くても良い時にはその使用量を少なくし、長くしたいときは多くする。

【0018】消泡剤としては例え、シリコン系オイル、フッ素オイル、ポリカルボン酸系ポリマーなど公知の消泡剤が挙げられ、通常シクロオレフィン化合物100重量部に対し0.001～5重量部添加することができる。

【0019】発泡剤としては、例え、ペンタン、プロパン、ヘキサンなどの低沸点炭化水素系化合物、炭酸ガス、水蒸気などの一般公知の物理発泡剤、アゾビスイソブチロニトリルやN'N-ジニトロソペンタメチレンテト

ラミンなどのアゾ系化合物やニトロソ化合物などの分解により窒素ガスを発生する化合物など一般公知の化学発泡剤が挙げられる。

【0020】着色剤としては、二酸化チタン、コバルトブルー、カドミウムエローなどの無機顔料、カーボンブラック、アニリンブラック、 β -ナフトール、フタロシアニン、キナクリドン、アゾ系、キノフタロン、インダンスレンブルーなどの有機系顔料が挙げられ、所望する色調に応じてそれぞれを配合する。これらは、2種以上組み合わせて使用しても良い。通常、これら顔料の添加量はシクロオレフィン化合物100重量部に対し、0.1～50重量部添加することができる。

【0021】安定化剤としては、紫外線吸収剤、光安定化剤および酸化防止剤が挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えはフェニルサリシレート、パラ-t-ブチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- t -ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ- t -アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤が挙げられる。これらは単独または2種類以上併用しても良い。これら紫外線吸収剤の添加量は電気・電子部品の使用環境、ハウジングの有無、要求特性により適宜決められるが、通常シクロオレフィン化合物100重量部に対し、0.05～20重量部とされる。

【0022】また、光安定化剤としてはビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物などのヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。この光安定剤は通常シクロオレフィン化合物100重量部に対し0.05～20重量部添加できる。

【0023】酸化防止剤としては、パラベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノンなどのキノン類、ハイドロキノン、パラ- t -ブチルカテコール、2,5-ジ- t -ブチルハイドロキノンなどのハイドロキノン類、ジ- t -ブチル・パラクレゾールハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、2,5ジーターシャリブチルフェノールなどのフェノール類、ナフテン酸銅やオクテン酸銅などの銅塩、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、ト

リメチルベンジルアンモニウムマレート、フェニルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩類、キノンジオキシムやメチルエチルケトオキシムなどのオキシム類、トリエチルアミン塩酸塩やジブチルアミン塩酸塩などのアミン塩酸塩類、鉛油、精油、脂肪油などの油類などが挙げられる。これら酸化防止剤は充填材との相性や目的とする成形作業性および樹脂保存安定性などの条件により種類、量を変えて添加する。通常、添加量はシクロオレフィン化合物100重量部に対し10～10,000ppmである。

【0024】接着性付与剤としてはシラン系カップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、通常式YSiX (Yは官能基を有し、Siに結合する1価の基、Xは加水分解性を有しSiに結合する1価の基)で表される。上記Y中の官能基としては、例えはビニル、アミノ、エポキシ、クロロ、メルカプト、メタクリルオキシ、シアノ、カルバメート、ピリジン、スルホニアジド、尿素、スチリル、クロロメチル、アンモニウム塩、アルコール等の基がある。Xとしては、例えはクロル、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等がある。具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 γ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリエトキシシラン、メタクリルオキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン塩酸塩等が挙げられ、これらを混合して使用することも可能である。シラン系カップリング剤はシクロオレフィン化合物100重量部に対し通常0.001～5重量部添加する。

【0025】難燃剤としては、ヘキサブロムベンゼン、テトラブロムビスフェノールA、デカブロムジフェニルオキサイド、トリブロムフェノール、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、パークロロペンタシクロデカン、ヘット酸誘導体等のハロゲン系化合物が単独または2種以上併用される。また、リン酸トリス(ジクロロプロピル)、リン酸トリス(ジブロモプロピル)などのリン酸化合物、ホウ酸化合物なども併用できる。さらに、助難燃剤としては三酸化アンチモン、酸化鉄、水素化アルミニなどが挙げられ、これらを難燃剤と併用するとより難燃効果が高められる。通常ハロゲン系難燃剤はシクロオレフィン系化合物100重量部に対し1～50重量部で三酸化アンチモン等の助難燃剤は1～15重量部の範囲で用いられる。また、プラスチック用充填材として市販の水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの水和物も難燃を目的とした充填材として用いることができる。

これらの添加量はシクロオレフィン化合物100重量部に対し10~300重量部の範囲で用いることが好ましい。

【0026】この他にも充填材の濡れ性を改良するため、例えばビックケミー社製B Y Kシリーズなどの市販の潤滑剤や分散剤に代表されるカップリング剤を添加することができる。また、作業性を改良するためにはシリコン系オイルやステアリン酸亜鉛などの離型剤、ポリマ中の塩素イオンやナトリウムイオンなどの遊離イオンを捕捉する無機イオン交換体（イオン捕捉剤）なども添加することができる。

【0027】また、有機過酸化物も添加することができる。有機過酸化物としては例えばクメンハイドロパーオキサイド、ターシャリブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、ビス-4-ターシャリブチルシクロヘキサンジカルボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキシン-3など公知のものが挙げられ、これらは2種以上併用しても良い。添加量は通常シクロオレフィン化合物100重量部に対して0.1~10重量部とされる。

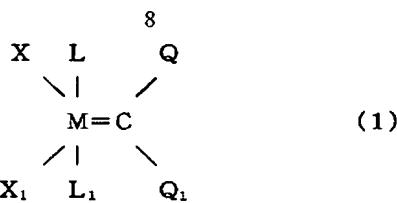
【0028】シクロオレフィン化合物には溶剤を含まない。この溶剤とは、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなど一般公知の非反応性希釈溶剤のことである。但し、上記添加剤の中で、市販品に含まれる溶剤は、これを無視するものとする。しかし、この場合でも溶剤はシクロオレフィン化合物に対し2重量部未満であることが、硬化時の膨れを防止する上で好ましい。原料液の粘度やメタセシス重合体の機械的特性や電気的特性を調整するため、通常アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、ビニル系モノマー、ジアリルフタレートなどの低粘度の反応性希釈剤を用いても良く、これらは1種あるいは2種以上を併用してもよい。

【0029】一方、本発明において用いられるシクロオレフィン化合物(A)には、メタセシス触媒として一般式(1)に示すような1成分系のメタセシス重合触媒も空気中の酸素や水分によって容易にその触媒活性を失わずに、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物を複分解(メタセシス)反応で開環重合させることができるため好適に用いることができる。このようなメタセシス重合触媒として好ましいものは、下記一般式(1)で表されるものが挙げられる。

【0030】

【化1】

*



*一般式(1)中、Mはルテニウムまたはオスミウムを示す。XおよびX₁はそれぞれ独立にアニオン配位子を示す。アニオン配位子は、中心金属への配位を外したときに陰性電荷をもつ基のことである。このような基としては、

10 例えれば、水素、ハロゲン、CF₃CO₃、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、炭素数1~5のアルキル基、端素数1~5のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、トシリ基、メシリ基、トルフルオロメタンスルホネット基等があり、特に好ましいものは両方にハロゲン(特に、塩素)である。

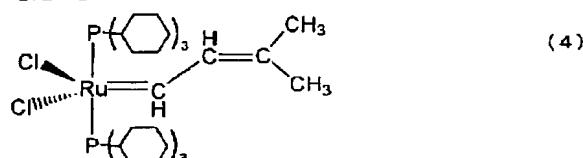
【0031】LおよびL₁はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示す。中性の電子供与基は、中心金属への配位を外したときに中性電荷をもつ基のことである。このような基としては、例えれば、PR₂R₃R₄(ここで、R₂は2級のアルキル基またはシクロアルキル基、R₃およびR₄はそれぞれ独立に、アリール基、炭素数1~10の1級アルキル基もしくは2級アルキル基、シクロアルキル基を示す。)で表されるホスフィン系電子供与基や、ピリジン、p-フルオロピリジン、イミダゾリリデン化合物等がある。好ましいLおよびL₁は、両方共に-P(シクロヘキシル)3、-P(シクロペンチル)3、または-P(イソプロピル)3であるが、LおよびL₁互いに異なる電子供与基であっても良い。

20 【0032】Q及びQ₁は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルケニル基または芳香族基を示す。アルキル基としては炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基としては炭素数2~20のアルケニル基、芳香族基としてはアリール基等があり、前記アルキル基、アルケニル基または芳香族基は置換基を有していても良い。

30 【0033】さらに好ましい触媒の具体的なものとしては、次式(4)(参考文献: Organometallics, 第16巻、18号、3867ページ(1997年))、式(5)(参考文献: Angew. Chem. Int. Ed., 37, 2490(1998年))や式(6)に挙げるようなカルベン触媒が挙げられる。

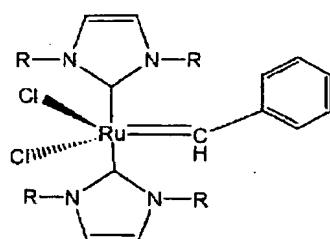
【0034】

【化2】



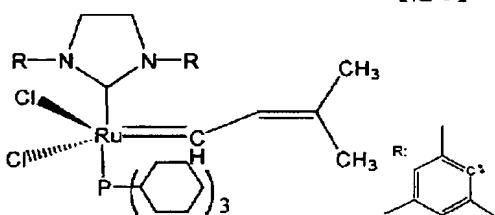
【0035】

【化3】

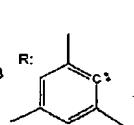


(6)

【0036】



【化4】



(6)

【0037】このメタセシス重合触媒の添加量は、シクロオレフィン化合物に対し0.001～20重量%であるが、経済性および硬化速度の理由から好ましくは0.1～5重量%の範囲が好ましい。

【0038】本発明に用いられるメタセシス重合触媒の溶媒または分散媒として用いる液体としては、メタセシス重合性に悪影響を与えるもので無ければ、特に制限なく使用することができる。またこれらは1もしくは2種類以上を組み合わせて使用することができる。これらの液体として、炭化水素系溶剤、エーテル・ケトン類溶剤、エステル系溶剤、ハロゲン化炭化水素類、鉱物油や合成油、動植物油等が挙げられる。

【0039】炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、イソヘキサン、イソオクタン、イソドデカン、ナフテン、オクтен、シクロヘキサン、シクロヘキサデカン、シクロヘキサヘキサン、シクロヘキサヘキサヘキサンなどが挙げられる。

【0040】エーテル・ケトン類溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンノン、イソホロム、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサンなどが挙げられる。

【0041】エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸オクチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチ

ル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸3-メトキシブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸オクチル、フタル酸エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジヘキシル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル、アジピン酸アルキル(610)、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、アゼライン酸ジエチルヘキシル、セ

バシン酸ジブチル、セバシン酸ジエチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシル、リン酸トリブチル、リン酸トリー-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクロレシルなどが挙げられる。

【0042】ハロゲン化炭化水素類としては、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、フロン-113、フロン-112、ブロムベンゼン、塩素化パラフィンなどが挙げられる。

【0043】鉱物油や合成油としては、灯油、軽油、ガソリン、スピンドル油、ターピン油、ギヤー油、マシン油、トランス油、ラバーゾール、ホワイトゾール、ミネラルターペン、ミネラルスピリット、n-パラフィン、イソ-パラフィン、流動パラフィン、パラフィンワックス、シリコンオイル、ポリブテンなどが挙げられる。

【0044】動植物油としては、牛脂、スクラン、ラノリン、大豆油、ヤシ油、菜種油、亜麻仁油、桐油、ひ

まし油、綿実油などが挙げられる。

【0045】これらの液体は触媒液の作製前に、シリカゲルや活性アルミナ、珪藻土、活性白土などでろ過したり。減圧脱気や窒素やアルゴンなどの不活性ガスで置換しても良い。

【0046】これらのメタセシス重合性液体は、沸点150℃以上の液体であるものが好ましい。その理由は、沸点150℃未満の沸点液体では硬化物の機械特性を低下させるおそれがあるためである。また貯蔵安定性の点からは、メタセシス重合触媒液は、溶液よりも分散液が好ましく、メタセシス重合性のある不飽和基を持たないものがより好ましい。

【0047】これらメタセシス重合触媒液中には貯蔵時の安定性を確保するために、酸化防止剤、フォスフィン類を添加しても良い。酸化防止剤としては前述のシクロオレフィン化合物と同様のものが挙げられるが、その他にもアミン系、イオウ系、リン系の酸化防止剤、熱劣化防止剤をこれらは1もしくは2種類以上を組み合わせて使用することができる。フォスフィン類としては、トリシクロペンチルfosfin、トリシクロヘキシルfosfin、ジフェニルシクロヘキシルfosfin、トリフェニルfosfin、トリブチルfosfin、トリイソプロピルfosfinなどがあり、これらは1もしくは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0048】メタセシス重合触媒液の触媒粒子の沈降を防止するために、界面活性剤や懸濁性付与剤、または粘度調整のための熱可塑性樹脂などを添加しても良い。これらは1もしくは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0049】界面活性剤としては特に制限はなく、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などの陰イオン系界面活性剤。また脂肪族アミン塩や脂肪族や芳香族の4級アンモニウム塩などの陽イオン系界面活性剤。カルボキシベタイン型やスルホベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体などの両段界面活性剤。エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、落葉素型などの非イオン界面活性剤などがある。

【0050】懸濁性付与剤としては、ヒュームドシリカ、ポリアマイド、有機ペントナイトクレーなどがある。

【0051】これらを用いたメタセシス重合触媒液の製造方法としては特に制限はなく、万能ミキサ、デゾルバー、ホモジナイザー、スタチックミキサー、ソノレーター、超音波洗浄機、サンドグラインダー、二本ロール、三本ロール、サンドミル、ボールミル、ビーズミル、らいかい機等を用いることができる。作製の際には触媒の劣化を防ぐため窒素やアルゴンなどの不活性ガス下で行う事が好ましい。

【0052】メタセシス重合触媒液の保存容器としては、特に制限は無く、ステンレスやアルミニウム、ブリキなどの金属、磁器やガラスなどのセラミック、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのプラスチック。プラスチックを低酸素透過性にするため、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレートとナイロンやポバールを複層化したり、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートにアルミニウムやシリカ、カーボン等を蒸着したものなどを用いることができる。保存の際には触媒の劣化を防ぐため窒素やアルゴンなどの不活性ガス下で行い、保存容器中の内部を不活性ガスで満たしておくことが好ましい。

【0053】通常、シクロオレフィン化合物とメタセシス重合触媒を混合し注入した後、加熱重合することでメタセシス重合体を成形する。シクロオレフィン化合物とメタセシス重合触媒を混合する際の温度は、通常は-10~80℃、好ましくは-5~30℃である。特に好ましくは0~20℃である。重合体を得るための加熱の操作は1段階加熱でも2段階加熱あるいは多段加熱でもよい。1段階加熱とする場合は、その温度は、通常0~250℃、好ましくは20~200℃であり、2段階加熱とする場合は、1段階目の温度は、通常は0~150℃、好ましくは10~100℃であり、2段階目の温度は、通常は20~200℃、好ましくは30~180℃である。また、重合時間は触媒の量および重合温度により適宜決めることができるが、通常1分~50時間である。

【実施例】以下本発明を実施例により説明する。なお実施例中、部とは特に限定しない限り重量部を意味する。

【0054】(1) 樹脂液

<樹脂液1：メタセシス重合性シクロオレフィン化合物>高純度ジシクロペンタジエン（丸善石油化学製、純度99%以上）50重量部、シクロオクタジエン（HULS社製 純度98.5%以上）50重量部、トリフェニルfosfin 0.1重量部および2,5ジーターシアリブチルフェノール1重量部を配合し、第1液とした。

<樹脂液2：メタセシス重合性シクロオレフィン化合物+ポリブタジエンポリオール>樹脂液1と同様の高純度

ジシクロペンタジエン50重量部、シクロオクタジエン50重量部、トリフェニルfosfin 0.1重量部、2,5ジーターシアリブチルフェノール1重量部およびシランカップリング剤（日本ユニカー製FZ-3778）0.1重量部を約35℃に加温しながら混合した。次いでポリブタジエンポリオール（日本ゼオン（株）製Poliol 1130）をメタセシス重合性シクロオレフィン化合物100重量部に対し20重量部攪拌混合し樹脂液2とした。

<樹脂液3：メタセシス重合性シクロオレフィン化合物+ポリブタジエンポリオール>樹脂液1と同様の高純度

ジシクロペンタジエン50重量部、シクロオクタジエン50重量部、トリフェニルfosfin 0.1重量部、2,5ジーターシャリブチルフェノール1重量部およびシランカップリング剤(日本ユニカー製FZ-3778)0.1重量部を約35℃に加温しながら混合した。次いでポリブタジエンポリオール(日本ゼオン(株)製P01i0i1130)をメタセシス重合性シクロオレフィン化合物100重量部に対し350重量部攪拌混合し樹脂液3とした。

<樹脂液4:メタセシス重合性シクロオレフィン化合物+ポリブタジエンポリオール(日本ゼオン(株)製P01i0i1130)>樹脂液1と同様の高純度ジシクロペンタジエン50重量部、シクロオクタジエン50重量部、トリフェニルfosfin 0.1重量部、2,5ジーターシャリブチルフェノール1重量部およびシランカップリング剤(日本ユニカー製FZ-3778)0.1重量部を約35℃に加温しながら混合した。次いでポリブタジエンポリオール(日本ゼオン(株)製P01i0i1130)をメタセシス重合性シクロオレフィン化合物40重量部に対し10重量部攪拌混合し樹脂液4とした。

<硬化剤1>中央化成(株)製流動パラフィンS260*

*を84部、式(6)で示されるメタセシス重合触媒18部及びΦ3のガラスピーズ100gを300ccのガラスピンに投入し、窒素バージした。そのガラスピンをペイントシェーカで60分攪拌し、メタセシス重合触媒を含有する硬化剤1とした。

【0055】(2) 硬化条件

20℃×2h+100℃×1h+125℃×1hとした。

【0056】(3) 試験方法

10 <組成物の可使用時間>樹脂液と硬化剤を25℃の状態で攪拌混合し、100mlのポリプロピレンビーカーに約80ml投入する。つぎにこの混合液を25℃の水槽に設置し、即BL型粘度計で粘度を測定する。(この粘度を初期粘度とする)その後1分経時毎に粘度の値を読み取り、初期粘度の2倍となった時間を可使用時間とした。

【0057】実施例および比較例の結果を表1に示した。実施例1、2可使用時間が長く、比較例1は可使用時間が短いことがわかる。

【0058】

【表1】

| 項目 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|-----------------------|------|------|------|------|
| 配合 (部) | 樹脂液1 | — | — | 100 |
| | 樹脂液2 | 100 | — | — |
| | 樹脂液3 | — | 100 | — |
| | 樹脂液4 | — | — | 100 |
| | 硬化剤1 | 0.3 | 0.3 | 1.0 |
| 混合液の可使用時間 (分)[25℃] | 60 | 30 | 5 | 120 |
| 硬化物の状態 | 良好 | 良好 | 良好 | 未硬化 |

【0059】

【発明の効果】本発明の充填剤を添加したメタセシス重合性シクロオレフィン化合物を使用することにより、メタセシス重合体を使用する物品の安定した生産が可能と※

※なる。また、電気、電子部品については高密度化、高集積化に対応する電気・電子部品の安定量産化が可能となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC003 AC013 AC083 AC112
AE055 BA013 BC033 BC053
BD124 BF023 BF033 BG063
BH004 BH023 BK003 BP013
CC043 CD003 CE001 CF003
CL003 CM043 CP033 CP034
DE119 EA016 EB139 ED079
EE039 EE059 EG049 EG069
EH119 EH129 EJ019 EJ029
EJ049 EJ059 EJ069 EK019
EK029 EK039 EK049 EK059
EK069 EK089 EN009 EN139
ER009 ES019 EU089 EU179
EW016 EW059 EX039 EX069
EX079 EX089 FD049 FD055
FD059 FD079 FD098 FD139
FD327 FD349 GJ02
4J032 CA23 CA24 CA28 CA34 CA35
CA38 CA43 CA45 CA68 CB01
CE06 CG00
4M109 AA01 CA21 EA01 EB02 EB04
EC20